

迁移性阻锈剂的优化及渗透阻锈性能

刘志勇, 王子潇, 宋 宁

(烟台大学土木工程学院, 山东 烟台 264005)

摘 要:研究了迁移性阻锈剂(MCI)在氯盐溶液中的阻锈效果和和混凝土中的传输阻锈性能,基于阻锈效果和传输性能对 MCI 组成进行优化。结果表明:优化后的 MCI (PCI-2015)在 1%(质量分数)氯盐溶液中添加 2%的 PCI-2015 后 1 d,可使钢筋腐蚀电流密度(I_{corr})降低到 $0.02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下,并维持至 28 d 以上;其在立方体试件中渗透 5 d 的质量吸收率是优化前的 6.78 倍,在棱柱体试件中渗透 5 d 时,在 70 mm 高度处的氮含量为 702 mg/kg;在含氯盐混凝土中渗透 12 h 后,可使钢筋 I_{corr} 降低到 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下。PCI-2015 在混凝土中具有优异的传输阻锈性能, MCI 分子可排除碳钢表面的氯离子,从而有效抑制碳钢锈蚀或使锈蚀碳钢修复。

关键词: 迁移性阻锈剂; 阻锈性能; 传输性能; 机理

中图分类号: TU5 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0481-06

网络出版时间: 网络出版地址:

Optimization of Migrating Corrosion Inhibitor with Transmission and Inhibition Performance

LIU Zhiyong, WANG Zixiao, SONG Ning

(College of Civil Engineering, Yantai University, Yantai 264005, Shandong, China)

Abstract: The anti-corrosion effect of MCI in NaCl solution and the transmission efficiency of MCI in concrete were investigated. The composition of MCI was optimized based on these performances. The results show that when the optimized MCI (PCI-2015) of 2% (in mass fraction) in 1%NaCl solution is added for 1 d, the corrosion current density (I_{corr}) of corroded steel bar can be reduced to less than $0.02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, and I_{corr} can be below $0.02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ at least 28 d. The I_{corr} of steel bar in chloride contaminated concrete absorbed PCI-2015 for 12 h can be decreased to less than $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. The absorbed weight of PCI-2015 is 6.78 times greater than that of the PCI-2010 in cubic concrete specimen, and the detected nitrogen content is 702 mg/kg at the depth of 70 mm in prism specimen in 5 d. The microscopic morphology and surface elements for mild steel immersed in 1%NaCl solution with 2% PCI-2015 were determined by atomic force microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The results indicate the molecules of PCI-2015 could displace chloride ions, thus inhibiting the steel corrosion or making corroded carbon steel repaired.

Keywords: migrating corrosion inhibitor; anti-corrosion property; transmission performance; mechanisms

海洋环境及使用除冰盐的混凝土结构因氯盐引起钢筋锈蚀的问题已成为结构提早劣化、使用寿命降低的主要原因^[1-2],由此引起巨大经济损失^[3]。实践表明:在混凝土表面涂覆迁移性阻锈剂(MCI)是解决氯盐引起钢筋锈蚀的一种有效方法^[4-6],特别是近年来有关 MCI 在氯盐溶液中抑制钢筋锈蚀性能的

研究工作持续进行^[7-10], MCI 正越来越多地应用到混凝土结构耐久性修复工程中。

Yu 等^[11]开展了 MCI 的制备、表征及其在碳钢表面吸附性能的研究,基于量子化学,进行能量计算和对分子结构优化,探讨了 MCI 抑制钢筋锈蚀的机理^[12],研究了饱和条件下非反应性 MCI 和反应性

收稿日期: 2015-12-14。 修订日期: 2016-01-04。

基金项目: 国家自然科学基金(51278443); 烟台大学研究生创新基金(01075)资助。

第一作者: 刘志勇(1966—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 王子潇(1991—), 女, 硕士研究生。

Received date: 2015-12-14. Revised date: 2016-01-04.

First author: LIU Zhiyong (1966—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lzy1698@163.com

Correspondent author: WANG Zixiao (1991—), female, Master candidate.

E-mail: xiaowangzi121@sina.com

MCI 在混凝土中的传输性能, 建立了相关传输模型^[13-14], 在试验研究基础上, 编制了应用软件^[15], 并在耐久性修复工程中初步开展了应用。在上述研究工作基础上, 基于阻锈效果和混凝土中传输性能, 对 MCI 进行组成优化, 旨在保持其优异阻锈效果, 同时提升 MCI 在混凝土中的传输性能。

2 实验

2.1 样品制备

溶液中电化学试验用钢筋电极由碳钢加工而成, 尺寸为 $\phi 11\text{ mm} \times 15\text{ mm}$, 电极工作面面积约 1 cm^2 , 电极一端连接导线, 另一端放入 PVC 管中, 并以结构胶填充固化。经粒度为 W14 至 W2 金相砂纸逐级打磨后, 用台式抛光机抛光至镜面, 再用无水乙醇擦拭工作面, 除去油脂等杂质。

用于吸收 MCI 的砂浆试件由强度等级为 42.5 的硅酸盐水泥和标准砂制成, 水灰比为 0.55, 灰砂比为 1:3, 用于二维吸收试件尺寸 $70.7\text{ mm} \times 70.7\text{ mm} \times 70.7\text{ mm}$, 标准养护至 28 d, 测得立方体抗压强度 17.5 MPa; 用于一维吸收测试氮含量的棱柱体试件尺寸为 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ 。含氯盐混凝土中钢筋腐蚀电流测试用试件配比及尺寸同上述立方体试件, 掺入占水泥质量 1% 的氯化钠, 成型时每个试件放入 1 根尺寸为 $\phi 7\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 钢筋电极和 1 根 $7\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 不锈钢薄片电极(厚度 1 mm)。用于 Atomic Force Microscope (AFM) 和 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 表面分析的试样是由碳钢切割成 $\phi 2\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 钢片, 打磨后, 用金相抛光机制成镜面制得。

2.2 MCI 在氯盐溶液中阻锈性能试验

用 1.0% (质量分数) NaCl 水溶液, 三电极体系, 工作电极为钢筋电极, 辅助电极和参比电极分别为铂电极和饱和甘汞电极。用 PARSTAT2273 电化学工作站, 线性极化电阻(LPR)测试扫描电位为开路电位 $\pm 10\text{ mV}$ 。将钢筋电极放入氯盐溶液中浸泡 1 d 后, 测试钢筋电极 LPR 初值, 然后测试添加 2% MCI 后电极在 1、5 至 28 d 的 LPR 值, 并计算出腐蚀电流密度(I_{corr}), 当 I_{corr} 小于 $0.1\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 则认为钢筋处于钝化状态^[16]。

2.3 MCI 在混凝土中传输及阻锈性能试验

将混凝土立方体试件上下两面用结构胶涂封, 置于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱烘至质量不变^[17], 冷却至室温后称量试件备用。将试件放入密封塑料箱中, 缓缓倒入 MCI 液体, 并使其没过试件顶面 2 mm (维持液面高

度不变), 称取试件不同时刻(1、3、6、12、1 d 直至 5 d) 的质量(称量前用湿布擦去试件表面液体), MCI 在混凝土中二维传输的吸收率(W_a)为:

$$W_a = (m_t - m_0) / m_0 \quad (1)$$

式中: m_t 为试件在不同时刻吸收 MCI 后的质量; m_0 为试件的干重。

将养护成熟的预置钢筋电极的立方体试件取出, 首先测量试件中钢筋的 LPR 初值, 然后按照与上述相同的方法进行密封和干燥处理, 吸收 MCI 的方法同上, 在不同渗入时间(3、6、12 和 24 h) 测量试件中钢筋的 LPR 值。

将棱柱体试件的 4 个侧面封涂, 切去试件上下端面各 5 mm 的端头, 烘至质量不变, 待试件冷却至室温后, 将其一端直立放入密封塑料箱中, 保持 MCI 液面没过试件下端 2 mm, 测量试件吸收 MCI 后 1 至 5 d 不同高度处的氮含量。氮含量测试分别在 10、20、30、50 和 70 mm 高度处切取约 1 mm 薄片, 制成粉末样品, 具体参照 HJ 717—2014 《土壤质量全氮测定—凯氏法》方法进行。

2.3 AFM 及 XPS 测试方法

用 Veeco Multimode 8 型原子力显微镜对试样进行扫描, 并利用自带软件对选定区域钢片表面形貌图像进行处理。用 ESCALAB250Xi 型 X 光电子能谱测试设备分析钢片表面的主要元素, Al K_{α} 激发源, $500\text{ }\mu\text{m}$ X 射线, 30 eV 穿透能。将钢片表面溅射 30 s, 分析表面元素组成, 溅射速率为 0.2 nm/s , 溅射范围 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 。测试碳钢表面 C 1s, N 1s, O 1s, Cl 2p 和 Fe 2p^{3/2} 含量。

2.4 MCI 优化试验设计

将 PCI-2010、AMA 和渗透剂按不同比例制成样品 ZX-1~ZX-11, 各组份比例见表 1。

表 1 MCI 的含量
Table 1 Composition proportion of MCI

Sample No.	Mass fraction/%		
	PCI-2010	AMA	Penetrant
ZX-1	95.0		5
ZX-2	90.0		10
ZX-3	80.0		20
ZX-4	70.0		30
ZX-5	50.0		50
ZX-6	50.0	50	
ZX-7	47.5	50	2.5
ZX-8	45.0	50	5
ZX-9	40.0	50	10
ZX-10	35.0	50	15
ZX-11	25.0	50	25

3 结果与讨论

3.1 MCI 在氯盐溶液中的阻锈效果

图 1 为添加 2% 的 PCI-2010 与渗透剂二元复配后的样品在 1% 氯盐溶液中钢筋 I_{corr} 经时变化。从图 1 可知，添加 ZX-3、ZX-4 与 ZX-5 1 d 后，可使钢筋 I_{corr} 降低到 $0.1 \mu A/cm^2$ 以下，并能在 28 d 保持在 $0.1 \mu A/cm^2$ 以下。

图 2 为添加 2% 的 PCI-2010、AMA 与渗透剂三元复配后在氯盐溶液中钢筋 I_{corr} 经时变化，从图 2 可知，添加 ZX-9、ZX-10 与 ZX-11 1 d 后，可使钢筋的 I_{corr} 降低到 $0.02 A/cm^2$ 以下，并使 I_{corr} 在 28 d 稳定在 $0.02 A/cm^2$ 以下，阻锈效果稳定。PCI-2010、AMA 与渗透剂按照一定比例制得 MCI，在氯盐溶液中的阻锈效果均优于单独组份的效果，因此，需考察其在混凝土中传输阻锈性能。

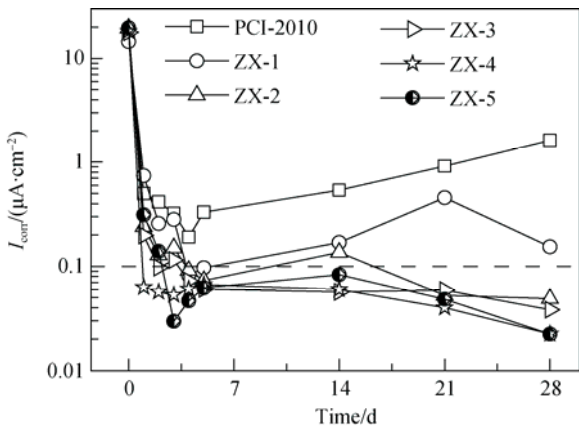


图 1 二元 MCI 在氯盐溶液中 I_{corr} 经时变化
Fig. 1 I_{corr} of steel bar with binary MCIs in NaCl solution at different time

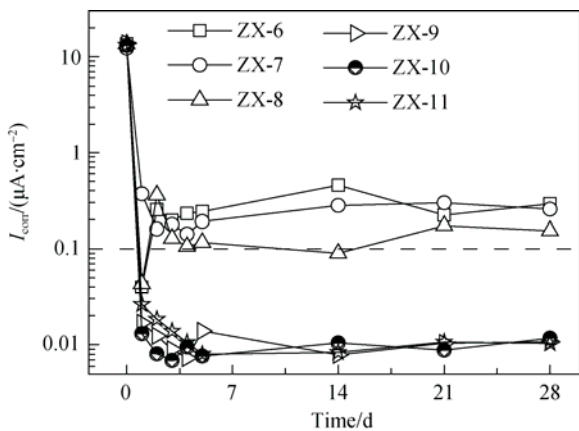


图 2 三元 MCI 在氯盐溶液中 I_{corr} 经时变化
Fig. 2 I_{corr} of steel bar with ternary MCIs in NaCl solution at different time

3.2 MCI 在混凝土中的传输及阻锈性能

图 3 和图 4 分别为二元和三元 MCI 在混凝土中二维吸入时质量吸收率经时变化。从图 3 可知，PCI-2010 与渗透剂复配后明显提高 MCI 吸入效率，其中，ZX-5 在混凝土中 5 d 吸收率达 $18.17 g/kg$ 。从图 4 可以看出，ZX-10 在 5 d 吸收率达 $53.13 g/kg$ ，是 PCI-2010 同期吸收率的 6.78 倍，ZX-11 在混凝土中 1 至 3 d 的传输效率很高，但在 4 d 后基本饱和，后期吸入较少。

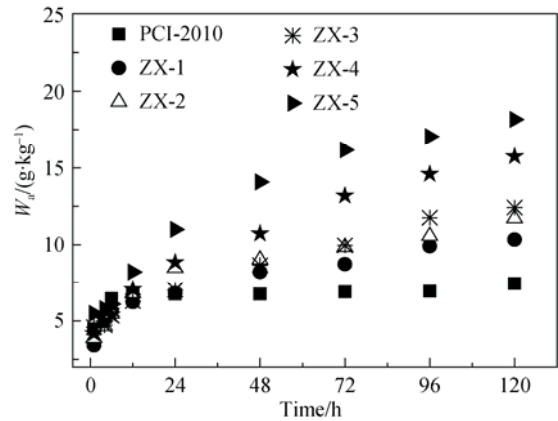


图 3 二元 MCI 在混凝土中 W_a 经时变化
Fig. 3 W_a of binary MCIs in concrete at different time

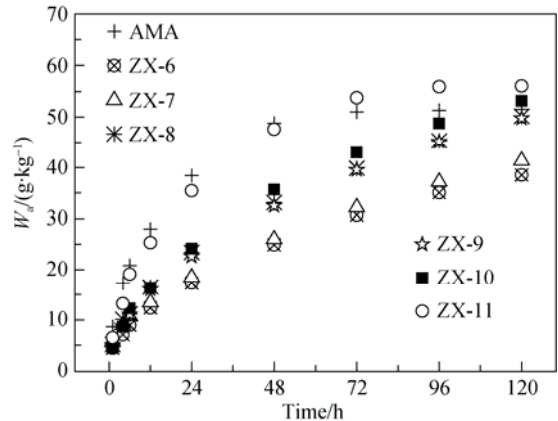


图 4 三元 MCI 在混凝土中 W_a 经时变化
Fig. 4 W_a of ternary MCIs in concrete at different time

表 2 为混凝土吸收 MCI 前后不同时间试件中钢筋的 I_{corr} 值。为消除因电化学测试混凝土湿度改变对 MCI 在混凝土中吸入的影响，不同 MCI 吸入时间的电流值对应不同的试件。从表 2 可以看出，ZX-10 和 ZX-11 在混凝土中吸收 12 d 后，可使 I_{corr} 分别从初始的 1.633 和 $1.686 \mu A/cm^2$ 降低到 $0.1 \mu A/cm^2$ 以下。故从阻锈效率和传输效率考虑，选择 ZX-10 为最优样品，并命名为 PCI-2015。

图 5 为吸收 PCI-2015 后棱柱体试件中氮含量沿

高度方向变化分布曲线。从图 5 可知, PCI-2015 在试件中吸收 1 到 5 d, 在高度 70 mm 处的氮含量从

152 增长为 702 mg/kg, 表明 PCI-2015 在混凝土中具有优异的吸入性能。

表 2 吸收 MCI 后钢筋 I_{corr} 经时变化
Table 2 I_{corr} of steel bars in concrete with MCIs at different time

Sample No.	$I_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$							
	3 h		6 h		12 h		24 h	
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
ZX-6	0.895	0.505	1.335	0.345	1.810	0.159	2.740	0.139
ZX-8	1.195	0.624	1.465	0.522	1.972	0.123	3.509	0.175
ZX-9	1.137	0.384	1.398	0.291	1.607	0.170	2.528	0.145
ZX-10	0.744	0.183	1.446	0.183	1.633	0.024	2.038	0.057
ZX-11	1.037	0.517	1.553	0.373	1.686	0.071	2.042	0.078

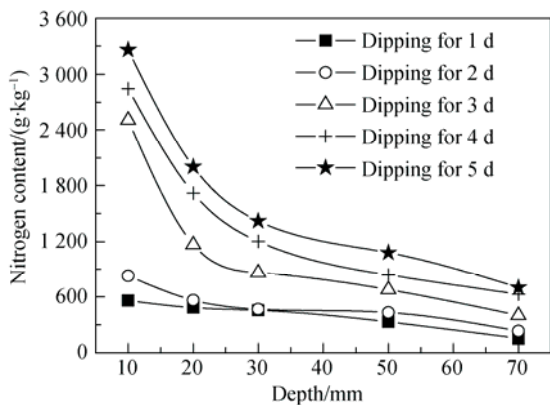


图 5 PCI-2015 在混凝土不同深度处的氮含量
Fig. 5 Nitrogen content of PCI-2015 at different depth in concrete

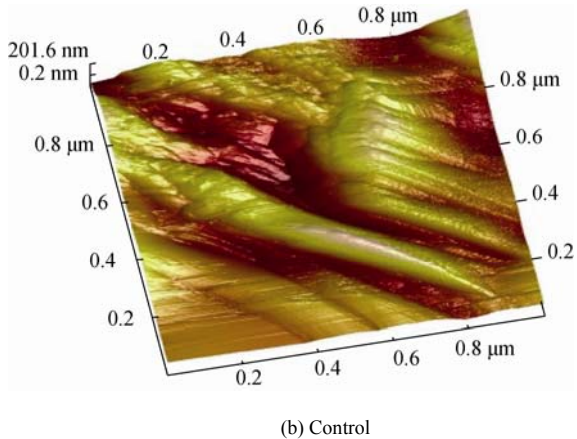
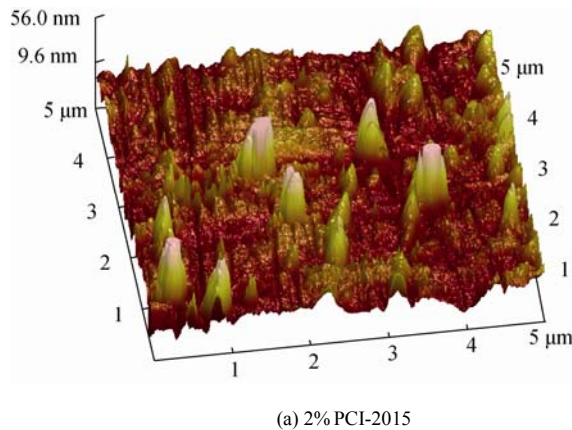


图 6 试片表面的表面形貌
Fig. 6 Morphology images of steel test pieces' surface

表 3 试样表面原子含量
Table 3 Atomic content of carbon steel samples

Sample No.	Etching time/s	Cl 2p	Fe 2p	N 1s	O 1s
1	0	0.41	0.43	0.92	18.45
1	30		0.37	0.83	20.3
2	0	10.99	2.31	3.5	30.82
2	30	14.94	4.28	1.83	37.49

3.3 微观形貌与表面分析

图 6 是在 1% NaCl 溶液中添加或未添加 2% PCI-2015 碳钢表面的表面形貌。由图 6 可以看出, 添加 PCI-2015 的盐溶液中钢片表面有阻锈剂分子, 或者其聚集体吸附在碳钢表面, 形成峰状粒子覆盖在碳钢表面, 对照组钢片则表面粗糙, 锈迹明显。

表 3 为在 1% NaCl 溶液中添加或未添加 2% PCI-2015 钢片溅射前后表面元素的 XPS 测试结果 (样品 1 为添加 PCI-2015, 样品 2 为对照组)。由表 3 知, 样品 1 和样品 2 钢片表面 Cl 2p 的含量分别为 0.41% 和 10.99%。溅射后样品 1 和样品 2 钢片表面 Cl 2p 的含量分别为 0 和 14.94%。

图 7 为钢片表面在溅射前后 XPS 全谱, 图 8 为其表面氯原子 XPS 谱。由图 7 和图 8 可知, 碳钢表面吸附 PCI-2015 后, 其表面铁的氧化物和氯原子含量极低, 这可能是 PCI-2015 分子将氯原子从碳钢表面排挤掉, 并与铁螯合形成稳定膜覆盖在钢片表面, 抑制锈蚀发展或使锈蚀钢片修复。

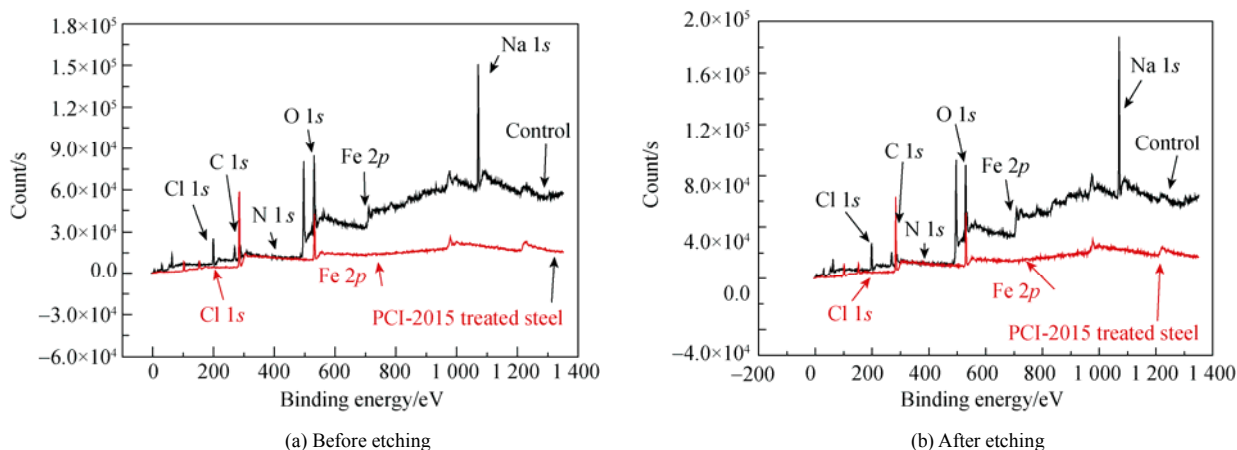


图 7 添加和未添加 PCI-2015 碳钢 XPS 谱
Fig. 7 XPS spectrum of PCI-2015 treated or untreated steel

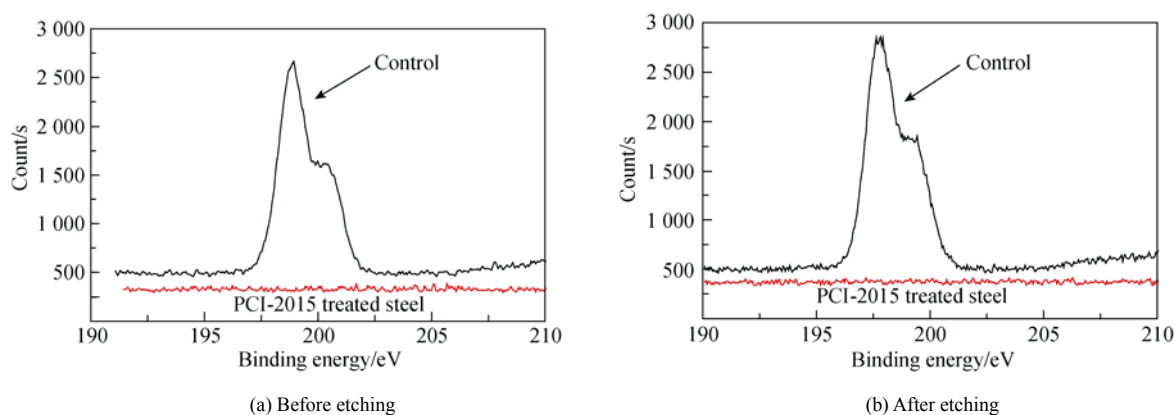


图 8 添加和未添加 PCI-2015 碳钢氯原子谱
Fig. 8 Chloride part of XPS spectrum

4 结论

1) 将 PCI-2010、AMA 及渗透剂按适当比例复配制得 PCI-2015 具有优异的阻锈性能, 在 1% NaCl 溶液中添加 2% 的 PCI-2015 1 d 后, 可使钢筋腐蚀电流密度降低到 $0.02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下, 并维持 28 d 以上。

2) PCI-2015 在含氯盐混凝土中渗透 12 h 后, 可使钢筋腐蚀电流密度降低到 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下, 在混凝土立方体试件中吸入 5 d 后, 吸收率为 5.31%, 是 PCI-2010 的 6.78 倍, 在棱柱体试件中吸收 5 d 后, 在 70 mm 高度处的氮含量为 702 mg/kg, 表在混凝土中现出优异的传输阻锈性能。

3) PCI-2015 分子在碳钢表面形成山峰状覆盖层, XPS 表面元素分析结果支持阻锈剂分子去除碳钢表面氯原子的推论。

参考文献:

[1] LEE H S, RYU H S, PARK W J, ISMAIL M A. Comparative study on corrosion protection of reinforcing steel by using amino alcohol and

lithium nitrite inhibitors[J]. Mater, 2015, 8(1): 251–269.
[2] BHUVANESHWARI B, SELVARAJ A, IYER N R, et al. Electrochemical investigations on the performance of newly synthesized azomethine polyester on rebar corrosion [J]. Mater Corro, 2015, 66(4): 387–395.
[3] 徐永模. 迁移性阻锈剂——钢筋混凝土阻锈剂的新发展[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(1): 91–101.
XU Yongmo. J Chin Ceram Soc, 2002, 30(1): 91–101.
[4] 刘志勇, 缪昌文, 周伟玲, 等. 迁移性阻锈剂及其在混凝土中耐久性保持和提升中的作用[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(10): 1494–1500.
LIU Zhiyong, MIAO Changwen, ZHOU Weiling. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(10): 1494–1500.
[5] LEVASY T A, MANICALLY C, RICHARDSON M G. The effect of a new generation surface-applied organic inhibitor on concrete properties[J]. Cem Concr Compos, 2007, 29(5):357–364.
[6] JAMIL H E, MONTEMOR M F, BOUULIF R, et al. An electrochemical and analytical approach to the inhibition mechanism of an amino-alcohol-based corrosion inhibitor for reinforced concrete [J]. Electrochim Acta, 2003, 48(23): 3509–3518.
[7] RAKANTA E, ZAFEIROPOULOU T, BATIS G. Corrosion protection of steel with DMEA-based organic inhibitor [J]. Constr Build Mater, 2013, 44, 507–513.
[8] 缪昌文, 周伟玲, 陈翠翠. 模拟混凝土孔溶液中有有机阻锈剂对钢筋的保护作用[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2010, 40(S2): 187–191.

- MIAO Changwen, ZHOU Weiling, CHEN Cuicui. *J Southeast Univ:Nat Sci Ed(in Chinese)*, 2010, 40(S2): 187–191.
- [9] 陈翠翠, 周伟玲, 刘加平. 新型有机阻锈剂对钢筋的阻锈作用[J]. *建筑材料学报*, 2011, 14(1): 136–139.
CHEN Cuicui, ZHOU Weiling, LIU Jiaping. *J Build Mater (in Chinese)*, 2011, 14(1): 136–139.
- [10] 吴欢, 高立新, 张大全. 模拟混凝土孔隙液中N,N-二甲基乙醇胺的阻锈作用[J]. *腐蚀与防护*, 2011, 32(9): 681–683.
WU Huan, GAO Lixin, ZHANG Daquan. *Corr Prot (in Chinese)*, 2011, 32(9): 681–683.
- [11] YU L, LIU Z Y, YANG W B, WANG Z X. Adsorption and characterization of an organic corrosion inhibitor for inhibiting carbon steel corrosion in chloride solution[J]. *Curr Anal Chem*, 2015, 11(4): 1–6.
- [12] LIU Z Y, YU L, LI Q Z. Synergic mechanism of an organic corrosion inhibitor for preventing carbon steel corrosion in chloride solution [J]. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci*, 2015, 30(2): 325–330.
- [13] 于蕾, 刘志勇, 左晓宝, 迁移性阻锈剂在混凝土中的传输模型[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(11): 1370–1376.
YU Lei, LIU Zhiyong, ZUO Xiaobao. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 42(11): 1370–1376.
- [14] LIU Z Y, YU L, WANG Z X, YANG W B. Modeling and experimental validation of MCI transport involving pore-blocking effect in cement-based materials[J]. *J Mater Civil Eng*. 2015, [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001455](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001455).
- [15] 杨维斌, 于蕾, 刘志勇, 等. 迁移性阻锈剂影响钢筋锈蚀速率的量化模型及应用[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(6): 839–844.
YANG Weibin, YU Lei, LIU Zhiyong. *J Chin Ceram Soc*, 2015, 43(6): 839–844.
- [16] BROMFIELD J P. *Corrosion of steel in concrete understanding, investigation and repair*[J]. 2 Ed, London: Taylor & Francis Group, 2007: 70–82.
- [17] American Society for Testing Materials. ASTM C1585–13. Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic–Cement Concretes[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2013.